



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C01B 7/04, B01J 23/46</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/43313</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日(27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00210</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月19日(19.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/14236 1999年1月22日(22.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岩永清司(IWANAGA, Kiyoshi)[JP/JP] 〒266-0016 千葉県千葉市緑区椎名崎町741 Chiba, (JP) 鈴田哲也(SUZUTA, Tetsuya)[JP/JP] 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-841 Chiba, (JP) 森 康彦(MORI, Yasuhiko)[JP/JP] 〒792-0025 愛媛県新居浜市一宮町2-3-738 Ehime, (JP) 吉井政之(YOSHII, Masayuki)[JP/JP] 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-248 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54)Title: METHOD FOR PRODUCING CHLORINE</p> <p>(54)発明の名称 塩素の製造方法</p> <p>(57) Abstract In a method for producing chlorine comprising oxidizing hydrogen chloride present in a gas containing the hydrogen chloride using a gas containing oxygen in the presence of a catalyst, an improvement which comprises conducting the oxidation of the hydrogen chloride in a reaction region comprising at least two catalyst-packed layers connected in series and carrying out the temperature control of at least one reaction region using a heat exchange system is disclosed. This method enables the inhibition of formation of excess hot spots and effective utilization of the catalyst-packed layers, which results in maintaining stable activity of the catalyst and in the production of chlorine in high yield with good stability.</p>		

(57)要約

触媒の存在下、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法において、塩化水素の酸化を、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域において行い、かつ該反応域のうちの少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う。この製造方法によれば、触媒充填層の過度のホットスポットを抑制し、触媒充填層を有効に活用することができるので、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BS	バハマ	CW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CF	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## 塩素の製造方法

## 技術分野

5 本発明は、塩素の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法に関するものである。

## 背景技術

10 塩素は、塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、塩化水素を触媒の存在下に分子状酸素で接触酸化し、塩素を製造する方法が知られているが、この方法においては、Deacon触媒と呼ばれる銅系の触媒が優れた活性を有するとされ、塩化銅と塩化カリウムに第三成分として種々の化合物を添加した触媒が多数提案されている。また、Deacon触媒を用いる方法以外にも、酸化クロム又はこの化合物を触媒として用いる方法、酸化ルテニウム又はこの化合物を触媒として用いる方法も提案されている。

15 しかしながら、塩化水素の酸化反応は $59\text{ kJ/mol}$ —塩素の発熱反応であるので、触媒充填層での過度のホットスポットを抑制することは、触媒の熱劣化を低減し、運転の安定性及び容易性を確保する観点からも重要である。また、過度のホットスポットは、最悪の場合には暴走反応を引き起こすこともあり、塩化水素及び／又は塩素による装置材料の高温ガス腐食を起こす問題もある。

20 雑誌「触媒」(Vol. 33 No. 1 (1991))には、酸化クロムを触媒とした純塩化水素と純酸素の反応では、固定床反応形式ではホットスポットの除去が困難であり、実装置では流動床反応器の採用が必要であることが記載されている。

## 25 発明の開示

かかる状況において、本発明の目的は、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、触媒充填層の過度のホットスポットを抑制し、触媒充填層を有効に活用することによって、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができ、よって触

媒コスト、設備コスト、運転コスト、運転の安定性及び容易性の観点から極めて有利な塩素の製造方法を提供することである。

この目的は、本発明によれば、触媒の存在下、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、塩化水素の酸化を、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域において行い、かつ該反応域のうちの少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う塩素の製造方法により達成される。

#### 発明の実施の形態

本発明において用いられる塩化水素を含むガスとしては、塩素化合物の熱分解反応や燃焼反応、有機化合物のホスゲン化反応、脱塩化水素反応又は塩素化反応、焼却炉の燃焼等において発生した塩化水素を含むいかなるガスをも使用することができる。

塩化水素を含むガス中の塩化水素の濃度は、通常 10 体積%以上、好ましくは 50 体積%以上、更に好ましくは 80 体積%以上である。塩化水素の濃度が 10 体積%よりも低い場合には、生成した塩素の分離、及び／又は未反応酸素をリサイクルする場合に、リサイクルが煩雑になることがある。

塩化水素を含むガス中の塩化水素以外の成分としては、オルトジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；塩化ビニル、1, 2-ジクロロエタン、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化アリル等の塩素化脂肪族炭化水素；メタン、アセチレン、エチレン、プロピレン等の脂肪族炭化水素；窒素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、ホスゲン、水素、硫化カルボニル、硫化水素等の無機ガスがあげられる。塩化水素と酸素との反応において、塩素化芳香族炭化水素及び塩素化脂肪族炭化水素は、二酸化炭素と水と塩素に酸化され、芳香族炭化水素及び脂肪族炭化水素は、二酸化炭素と水に酸化され、一酸化炭素は二酸化炭素に酸化され、ホスゲンは、二酸化炭素と塩素に酸化される。

酸素を含むガスとしては、酸素又は空気が使用される。酸素は、空気の圧力スイング法や深冷分離などの通常の工業的な方法によって得ることができる。

塩化水素 1 モルを酸化するのに要する酸素の理論モル量は 0.25 モルである

が、理論量以上供給することが好ましく、塩化水素 1 モルに対し酸素 0.25 ～ 2 モルが更に好ましい。酸素の量が過小であると、塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方酸素の量が過多であると生成した塩素と未反応酸素の分離が困難になる場合がある。

5       本発明においては、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域に、酸素を含むガスを分割して導入することが好ましい。酸素を含むガスを分割して導入する方法としては、塩化水素を含むガスの全量と、酸素を含むガスの一部分を第 1 反応域に導入し、その反応物と残りの酸素を含むガスを第 2 反応域以降の反応域に導入する方法があげられる。ここで、第 1 反応域は原料ガスが  
10       最初に導入される反応域を意味し、第 2 反応域は第 1 反応域の次に原料ガスが導入される反応域を意味する。第 1 反応域に導入される酸素を含むガスの分割量は、全体量の 5 ～ 90 %、好ましくは 10 ～ 80 %、更に好ましくは 30 ～ 60 % である。第 1 反応域に導入される酸素の割合が少なすぎる場合は、第 2 反応域以降の反応域の温度制御が困難になることがある。

15       本発明においては、反応域のうちの少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う必要がある。このことにより、反応域の過度のホットスポットを抑制し、反応域を有効に活用することによって、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができるため、触媒コスト、設備コスト、運転コスト、運転の安定性及び容易性を確保しうる。

20       少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域は、反応管内に少なくとも二種の触媒を充填すること、及び／又は少なくとも 2 つの反応域において温度を独立して制御することによって形成される。ここで、触媒充填層からなる反応域は、固定床反応器を形成するものであり、流動層反応器及び移動層反応器を形成するものではない。少なくとも二種の触媒を充填する方法としては、

25       反応管内の触媒充填層を管軸方向に少なくとも二つの区分に分割して、活性、組成及び／又は粒径の異なる触媒を充填する方法、又は触媒を不活性物質及び／又は担体のみで成型した充填物で希釈率を変えて希釈して充填する方法、又は触媒と、触媒を不活性物質及び／又は担体のみで成型した充填物で希釈したものとを充填する方法をあげることができる。触媒を不活性物質及び／又は担体のみで成

型した充填物で希釈した場合は、充填された触媒と不活性物質及び／又は担体のみで成型した充填物の全体が、触媒充填層からなる反応域を意味する。

通常、連続する反応域は直接に接している状態にあるが、反応域の間に不活性物質を充填してもよい。ただし、不活性物質のみからなる充填層は、触媒充填層とは見なさない。

触媒充填層からなる少なくとも二つの反応域の温度を独立して制御する方法としては、少なくとも二つの独立した方式で温度制御を行う方法をあげることができる。この場合、少なくとも一つの方式の温度制御は、熱交換方式で行う必要がある。

本発明の熱交換方式とは、触媒が充填された反応管の外側にジャケット部を設け、反応で生成した反応熱をジャケット内の熱媒体によって除去する方式を意味する。熱交換方式では、反応管内の触媒充填層からなる反応域の温度が、ジャケット内の熱媒体によって制御される。工業的には、直列に配列された触媒充填層からなる反応域を有する反応管を並列に配列し、外側にジャケット部を有する多管式熱交換器型の固定床多管式反応器を用いることもできる。熱交換方式以外の方法としては、電気炉方式があげられるが、反応域の温度制御が難しいといった問題がある。

本発明においては、反応域のうちの少なくとも二つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行うことが好ましい。この方法としては、少なくとも二つの独立したジャケット部に、独立に熱媒体を循環させてそれぞれの反応域の温度制御を行う方法、及び／又は仕切り板によってジャケット部を少なくとも二つの領域に分割して、仕切られた部分に独立して熱媒体を循環させてそれぞれの反応域の温度制御を行う方法をあげることができる。仕切り板は、反応管に溶接などにより直接固定されていてもよいが、仕切り板や反応管に熱的な歪みが生じることを防ぐために、実質的に独立して熱媒体を循環できる範囲内において、仕切り板と反応管との間に適当な間隔を設けることができる。ジャケット内の熱媒体は、その中に空隙が生成しないように、例えば、熱媒体の流れは、下方から上方に流れるようにするのが好ましい。

本発明においては、全反応域の温度制御を熱交換方式によって行う方法が、反

応熱が良好に除去され、運転の安定性及び容易性が確保されるために、好ましい。

熱媒体としては、熔融塩、スチーム、有機化合物又は熔融金属をあげることができるが、熱安定性や取り扱いの容易さ等の点から熔融塩又はスチームが好ましく、より良好な熱安定性の点から熔融塩が更に好ましい。熔融金属は、コストが  
5 高く、取り扱いが難しいといった問題がある。熔融塩の組成としては、硝酸カリウム 50 重量%と亜硝酸ナトリウム 50 重量%の混合物、硝酸カリウム 53 重量%と亜硝酸ナトリウム 40 重量%と硝酸ナトリウム 7 重量%の混合物などをあげることができる。有機化合物としては、ダウサム A（ジフェニルオキサイドとジフェニルの混合物）をあげることができる。

10 反応域の数は多くするほど、該反応域を有効に利用することができるが、工業的には通常 2～20 反応域、好ましくは 2～8 反応域、更に好ましくは 2～4 反応域で実施される。該反応域が多すぎる場合は、充填する触媒の種類が多くなる、及び／又は温度制御のための機器が多くなるといったことがあり、経済的に不利になることがある。

15 本発明においては、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域の、第 1 反応域の割合を、全反応域の合計の 70 体積%以下とすることが好ましく、30 体積%以下が更に好ましい。また、第 1 反応域の割合を 70 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下とし、かつ第 2 反応域の温度を第 1 反応域よりも通常は少なくとも 5℃、好ましくは少なくとも 10℃高くする、又は第 1 反応域の割合を 70 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下とし、かつ第 2 反応域の  
20 活性が第 1 反応域よりも通常は少なくとも 1.1 倍、好ましくは少なくとも 1.5 倍高くする、又は第 1 反応域の割合を 70 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下とし、かつ第 2 反応域の温度を第 1 反応域よりも通常は少なくとも 5℃、好ましくは少なくとも 10℃高くし、かつ第 2 反応域の活性が第 1 反応域よりも通常は少なくとも 1.1 倍、好ましくは少なくとも 1.5 倍高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填することが更に好ましい。ここで、反応域の活性  
25  $(\text{mol-HCl} / \text{ml-反応域} \cdot \text{min})$  とは、単位触媒重量及び単位時間当りの塩化水素反応活性  $(\text{mol-HCl} / \text{g-触媒} \cdot \text{min})$  と触媒充填量 (g) の積を、反応

域の体積 (ml) で除した値を意味する。単位触媒重量及び単位時間当りの塩化水素反応活性は、触媒の体積と標準状態 (0℃、0.1 MPa) における塩化水素の供給速度との比が  $4400 \sim 4800 \text{ h}^{-1}$  で、塩化水素 1 モルに対し酸素 0.5 モルを供給し、反応圧力 0.1 MPa、反応温度 280℃で反応させ、この時に生成した塩素量から計算される値である。

第 1 反応域では、反応物質である塩化水素と酸素の濃度が高いために反応速度が大きく、該第 1 反応域の入口側にホットスポットが生じる。一方、該第 1 反応域の出口側はジャケット内の熱媒体の温度に近い温度となる。第 1 反応域の割合が 70 体積%より大きい場合には、該反応域において、ジャケット内の熱媒体の温度に近い温度の触媒充填層部分が多くなり、触媒を有効に活用することができない。

本発明の酸化反応の触媒としては、塩化水素を酸化して塩素を製造する際に用いられている既知の触媒を用いることができる。そのような触媒の例として、塩化銅と塩化カリウムに第三成分として種々の化合物を添加した触媒、酸化クロムを主成分とする触媒、酸化ルテニウムを含有する触媒などをあげることができる。中でも酸化ルテニウムを含有する触媒が好ましく、酸化ルテニウム及び酸化チタンを含む触媒が更に好ましい。酸化ルテニウムを含む触媒は、たとえば特開平 10-182104 号公報、ヨーロッパ特許第 936184 号公報に記載されている。酸化ルテニウム及び酸化チタンを含む触媒は、たとえば、特開平 10-194705 号公報、特開平 10-338502 号公報に記載されている。触媒中の酸化ルテニウムの含有量は、0.1～20 重量%が好ましい。酸化ルテニウムの量が過小であると触媒の活性が低く塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方、酸化ルテニウムの量が過多であると触媒価格が高くなる場合がある。

触媒の形状は、球形粒状、円柱形ペレット状、押し出し形状、リング形状、ハニカム状あるいは成型後に粉碎分級した適度の大きさの顆粒状等、従来用いられている触媒の形状であってよい。この際、触媒の大きさ (サイズ) としては 10 mm 以下が好ましい。触媒の大きさが 10 mm を越えると、活性が低下する場合がある。触媒の大きさの下限は特に制限されないが、過度に小さくなると、触媒充填層での圧力損失が大きくなるため、通常は 0.1 mm 以上のものが用いられ



る。なお、ここでいう触媒の大きさとは、球形粒状では球の直径、円柱形ペレット状では断面の直径、その他の形状では断面の最大寸法を意味する。

本発明においては、第1反応域の熱伝導度が最も高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填することが好ましく、第1反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の熱伝導度が順次低くなるように充填することが更に好ましい。ここで、最終反応域は原料ガスが最後に導入される反応域を意味する。反応域の熱伝導度は、反応域に充填された充填物の熱伝導度を意味する。原料の入口側の反応域では、反応物質である塩化水素と酸素の濃度が高いために反応速度が大きく、酸化反応による発熱が大きい。したがって、入口側の反応域に熱伝導度が比較的高い触媒を充填することにより、触媒充填層の過度なホットスポットを抑制することができる。

本発明においては、第1反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の活性が順次高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填することにより、連続する反応域の温度差を小さくすることができ、したがって、運転を安定して容易に行うことができるために好ましい。

本発明においては、最終反応域の活性を、その直前の反応域の活性よりも高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填し、かつ最終反応域のホットスポットを、その直前の反応域のホットスポットよりも低くする方法が好ましい。最終反応域の活性がその直前の活性よりも低く、かつ最終反応域のホットスポットがその直前の反応域のホットスポットよりも高い場合は、塩化水素を酸素で酸化して塩素と水に変換する反応が平衡反応であるために、塩化水素の転化率が化学平衡組成に支配されて低くなる場合がある。

触媒の使用量（体積）は、標準状態（0℃、0.1 MPa）における塩化水素の供給速度との比（GHSV）で表すと、通常10～20000 h<sup>-1</sup>となるように選択される。原料を反応域に流す方向は、特に限定されず、上向きでも下向きでもよい。反応圧力は、通常0.1～5 MPaである。反応温度は、好ましくは

200～500℃、更に好ましくは200～380℃である。反応温度が低すぎる場合は、塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方反応温度が高すぎる場合は、触媒成分が揮発する場合がある。

本発明においては、最終反応域の出口のガス温度を200～350℃とするのが好ましく、200～320℃とするのが更に好ましい。最終反応域の出口のガス温度が350℃よりも高い場合は、塩化水素を酸素で酸化して塩素と水に変換する反応が平衡反応であるために、塩化水素の転化率が化学平衡組成に支配されて低くなる場合がある。

本発明においては、空塔基準のガス線速度を0.2～10 m/s とすることが好ましく、0.2～5 m/sec. が更に好ましい。ガス線速度が低すぎる場合は、工業用反応装置で塩化水素の満足いく処理量を得るためには、過剰数の反応管が必要とされるので不利益である場合があり、ガス線速度が高すぎる場合は、触媒充填層の圧力損失が大きくなる場合がある。なお、本発明の空塔基準のガス線速度とは、標準状態（0℃、0.1 MPa）における塩化水素を含むガスと酸素を含むガスの供給速度の合計と反応管の断面積の比を意味する。

反応管の内径は、通常10～50 mm、好ましくは10～40 mm、更に好ましくは10～30 mmである。反応管の内径が小さすぎる場合は、工業用反応装置で塩化水素の満足いく処理量を得るためには、過剰数の反応管が必要とされるので不利益である場合があり、反応管の内径が大きすぎる場合は、触媒充填層に過度のホットスポットを生じさせる場合がある。

反応管の内径（D）と触媒の大きさ（d）の比率（D/d）は、通常5/1～100/1、好ましくは5/1～50/1、更に好ましくは5/1～20/1である。比率が小さすぎる場合は、触媒充填層に過度のホットスポットを生じさせる場合があり、比率が大きすぎる場合は、触媒充填層の圧力損失が大きくなる場合がある。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

反応器には、熔融塩（硝酸カリウム／亜硝酸ナトリウム＝1/1重量比）を熱

媒体とするジャケットを備えた内径18mm及び長さ1mの反応管（外径5mmの温度測定用鞘管）からなる固定床反応器を用いた。

反応管の上部側に、直径1.5mmの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒80.2g（60.0ml）を充填し、第1反応域とした。

5    なお、この触媒として、塩化水素の酸化反応に約260時間使用したものを再使用した。

第1反応域の下部側に、直径1～2mmのアナターゼ結晶形 $\text{TiO}_2$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒35.9g（35.6ml）と、直径2mmの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 球（ニッカト（株）製、SSA995）37.6g（17.8ml）を十分に混合して充填し、第2反応域とした。

10

触媒充填長は、第1反応域0.280m、第2反応域0.235mであった。触媒充填体積は、第1反応域66ml、第2反応域55mlで、第1反応域の割合は54体積%と計算される。

直径1.5mmの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒は、次の方法により調製した。すなわち、市販の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末（住友化学（株）製、AES-12）と塩化ルテニウムと純水及びアルミナゾル（日産化学（株）製、アルミナゾル200）をよく混合した。混合したものに室温で乾燥空気を吹きかけ、適当な粘度になるまで乾燥させた。この混合物を直径1.5mmに押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥した。得られた固体を室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、直径1.5mmの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒を得た。直径1～2mmのアナターゼ結晶形 $\text{TiO}_2$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒は、特開平10-338502号公報に準拠して調製した。

15

20

また、本実施例で用いた $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒の単位触媒重量及び時間当りの塩化水素反応活性は $1.3 \times 10^{-4} \text{mol-HCl/g-触媒} \cdot \text{min}$ であり、以下の方法で測定した。内径14mmのピレックスガラス製反応管（外径4mmの温度測定用鞘管）に触媒を4.0g（3.3ml）充填し、温度280℃の熔融塩バス中に入れ、塩化水素0.26l/min（標準状態）、酸素0.13l/min（標準状態）を上部から下部へダウンフ

25

ローで流通させ、1.5時間後に出口ガスをよう化カリウム水溶液にサンプリングして、生成した塩素と未反応の塩化水素と生成水を吸収させ、よう素滴定法及び中和滴定法によって、それぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。アナターゼ結晶形 $TiO_2$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒の単位  
5 触媒重量及び時間当りの塩化水素反応活性は $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/g-触媒} \cdot \text{min}$ であり、触媒の使用量を1.9g(2.0ml)、塩化水素0.16l/min(標準状態)、酸素0.08l/min(標準状態)とした以外は、 $\alpha-Al_2O_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒に準拠にて行った。第1反応域の活性は $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ 、第2反応域  
10 の活性は $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ と計算される。

塩化水素を含むガス6.1l/min(標準状態、塩化水素:99体積%以上)、酸素3.05l/min(標準状態、酸素:99体積%以上)をNi製反応管の上部から下部へダウンフローで流通させ、ジャケット内の溶融塩の温度を326℃として反応を行った。空塔基準のガス線速度は、0.65m/sec.と計算される。第1反応域の反応温度は入口332℃、出口335℃、ホットスポット347℃であった。第2反応域の反応温度は入口335℃、出口338℃、ホットスポット344℃であった。第2反応域の出口ガスをよう化カリウム水溶液にサンプリングして、生成した塩素と未反応の塩化水素と生成水を吸収させ、よう素滴定法及び中和滴定法によって、それぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。塩化水素の塩素への転化率は30.6%であった。  
15  
20

#### 実施例2

反応器には、電気炉を備えた内径26mm及び長さ2.0mのNi製反応管(外径6mmの温度測定用鞘管)1本と、溶融塩(硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1重量比)を熱媒体とするジャケットを備えた内径18mm及び長さ  
25 2.5mの反応管(外径6mmの温度測定用鞘管)2本からなる合計3本の反応管が直列に連結された固定床反応器を用いた。内径26mmの反応管には、直径1.5mmの $\alpha-Al_2O_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒69g(60ml)と直径2mmの $\alpha-Al_2O_3$ 球132g(60ml)を十分に混合して充填し、第1反応域とした。内径18mmの反応管の1本目には、直径1~

2 mmのアナターゼ結晶形  $\text{TiO}_2$  担持 6.6 重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒 300 g (300 ml) と直径 2 mm の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  球 340 g (150 ml) を十分に混合して充填し、第 2 反応域とした。内径 18 mm の反応管の 2 本目には、直径 1 ~ 2 mm のアナターゼ結晶形  $\text{TiO}_2$  担持 6.6 重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒 297 g (294 ml) を充填し、第 3 反応域とした。

触媒充填長は、第 1 反応域 0.21 m、第 2 反応域 1.98 m、第 3 反応域 1.37 m であった。触媒充填体積は、第 1 反応域 103 ml、第 2 反応域 447 ml、第 3 反応域 309 ml で、第 1 反応域の割合は 12 体積% と計算される。

なお、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  担持 6.6 重量%酸化ルテニウム押し出し触媒は、実施例 1 に準拠して調製し、触媒の使用量を 4.0 g (3.5 ml) とした以外は実施例 1 に準拠して測定された単位触媒重量及び時間当りの塩化水素反応活性は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/g-触媒} \cdot \text{min}$  であった。第 1 反応域の活性は  $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ 、第 2 反応域の活性は  $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ 、第 3 反応域の活性は  $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$  と計算される。

塩化水素を含むガス 6 l/min (標準状態、塩化水素：99 体積%以上)、酸素 1.13 l/min (標準状態、酸素：99 体積%以上)、及び塩素を分離後に得られた未反応酸素を主成分とするガス 2.15 l/min (標準状態、酸素：86.0 体積%、塩素：8.9 体積% (計算値)、窒素：2.3 体積%、アルゴン：2.7 体積%、二酸化炭素：0.1 体積%) を Ni 製反応管の上部から下部へダウンフローで流通させ、反応器の入口圧力を  $1.19 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  (0.22 MPa 相当) とし、電気炉の温度を 342℃、ジャケット内の熔融塩の温度を 345℃ 及び 332℃ とし、反応を行った。空塔基準のガス線速度は、内径 26 mm の反応管で 0.31 m/sec、内径 18 mm の反応管で 0.68 m/sec と計算される。第 1 反応域の反応温度は入口 322℃、出口 343℃、ホットスポット 344℃ であった。第 2 反応域の反応温度は入口 336℃、出口 348℃、ホットスポット 362℃ であった。第 3 反応域の反応温度は入口 325℃、出口 338℃、ホットスポット 350℃ であった。

反応で得られたガスを冷却し、続いて吸収塔内にフィードした。吸収塔には、

純水用タンクと純水フィード用ポンプ、20重量%塩酸フィード用ポンプ及び塔内塩酸の循環用ポンプを設置した。純水は、純水フィード用ポンプを用いて0.

15 kg/h (29℃) で純水用タンクへフィードし、吸収塔へのフィード前に、純水タンク内で吸収塔の塔頂部から得られたガスと接触させた後、タンク内から  
5 吸収塔の塔底部へオーバーフローでフィードした。20重量%塩酸0.355 kg/h (29℃) は、20重量%塩酸フィード用ポンプを用いて吸収塔の上部からフィードし、ガスと向流式に接触させた。塩化水素と水を主成分とする塔内の塩酸の溶液(塩化水素24.7重量%、塩素:0.39重量%)は、循環ポンプで吸収塔の上部に循環させ、ガスと向流式に接触させた。また、該溶液は、循環  
10 ポンプ出口から0.736 kg/hの流量で抜き出した。塔頂部からは、温度は28℃の常圧のガスが得られた。

吸収塔の塔頂部から得られたガスを硫酸乾燥塔に流通させた。硫酸乾燥塔には、硫酸フィード用ポンプを設置した。硫酸乾燥塔には、硫酸フィード用ポンプを用いて98重量%硫酸0.145 kg/hをフィードし、塔内の硫酸はオーバー  
15 フローで0.172 kg/hで抜き出された。得られた乾燥ガス(水:0.05 mg/l以下)をミストセパレータでミストを分離後、圧縮機にフィードし、9.25 kg/cm<sup>2</sup>-G (1.01 MPa相当)に昇圧し、続いて-20℃に冷却して、塩素を主成分とする液体と未反応酸素を主成分とするガスに分離した。得られた塩素の組成は、塩素:98.6体積%(計算値)、酸素:1.1体積%、窒素:0.17体積%、アルゴン:0.07体積%、二酸化炭素:0.09体積%であった。未反応酸素を主成分とするガスを反応ヘリサイクルした。

#### 発明の効果

以上説明したとおり、本発明によれば、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法において、触媒充填層の過度の  
25 ホットスポットを抑制し、触媒充填層を有効に活用することによって、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができる。したがって、本発明の製造方法は、触媒コスト、設備コスト、運転コスト、運転の安定性及び容易性の観点から極めて有利な塩素の製造方法である。

## 請求の範囲

1. 触媒の存在下、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、塩化水素の酸化を、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域において行い、かつ該反応域のうちの  
5 少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う塩素の製造方法。

2. 反応管内に少なくとも二種の触媒を充填することによって、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域が形成される請求項1記載の塩素の製造方法。

3. 少なくとも二つの反応域の温度を独立して制御することによって、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域が形成される請求項1記載の塩素の製造方法。  
10

4. 該反応域のうちの少なくとも二つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う請求項1記載の塩素の製造方法。

5. 全反応域の温度制御を熱交換方式によって行う請求項1記載の塩素の製造方法。  
15

6. 少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域の中で原料が最初に導入される反応域である第1反応域の割合が、全反応域の合計の70体積%以下である請求項1記載の塩素の製造方法。

7. 第1反応域の熱伝導度が最も高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填する請求項1記載の塩素の製造方法。  
20

8. 第1反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の熱伝導度が順次低くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填する請求項1記載の塩素の製造方法。  
25

9. 該反応域に、第1反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の活性が順次高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填する請求項1記載の塩素の製造方法。

10. 最終反応域の出口のガス温度が200～350℃である請求項1記載の塩素の製造方法。

11. 空塔基準のガス線速度が0.2～1.0 m/sである請求項1記載の塩素の製造方法。

5 12. 酸素を含むガスを分割して、反応域に導入する請求項1記載の塩素の製造方法。